

SÉRIE A, N^o 197

N^o D'ORDRE :

221

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. J. HOCH

Licencié ès Sciences.

1^{re} THÈSE. — STABILITÉ COMPARÉE DES ISOMÈRES TRANS ET CIS
ET SYNTHÈSES PAR L'ULTRAVIOLET.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Décembre 1929 devant la Commission d'examen.

MM. JEAN PERRIN..... *Président.*

M. BLAISE.....

M^{me} RAMART-LUCAS... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1929

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. J. HOCH

Licencié ès Sciences.

re **THÈSE.** — STABILITÉ COMPARÉE DES ISOMÈRES TRANS ET CIS
ET SYNTHÈSES PAR L'ULTRAVIOLET.

re **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

outenues le **Décembre 1929** devant la Commission d'examen.

MM. JEAN PERRIN..... *Président.*

M. BLAISE..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires..	{	A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	R. DONGIER.
		H. LEBESGUE.	E. HEROUARD.
		A. FERNBACH.	

Professeurs	{	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathématique.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY.....	Physique.
		CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD..	Botanique.
		P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.		
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.		
G. JULIA.....	Mathématiques générales.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et application.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.		
V. AUGER.....	Chimie appliquée.		
N.....	Astronomie.		



E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
A. GUILLET.....	Physique.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
G. MAUGUIN.....	Minéralogie.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
A. DEREIMS.....	Géologie.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathématique.
E. DARMOIS.....	Physique.		
G. BRUHAT.....	Physique.		
H. MOUTON.....	Chimie physique.		

Secrétaire..... A. PACAUD

A MON CHER MAÎTRE

Madame RAMART-LUCAS

Maitre de Conférences à la Sorbonne.

*Hommage de ma respectueuse
et très vive gratitude.*

A MES CHERS PARENTS

ET

A MON CHER ONCLE OSCAR

En témoignage d'affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

STABILITÉ COMPARÉE DES ISOMÈRES TRANS ET CIS ET SYNTHÈSES PAR L'ULTRAVIOLET

Par M. J. HOCH

La détermination de la configuration spatiale des dérivés éthyléniques a donné lieu à de nombreux travaux. On sait que, si chacun des atomes de carbone unis par une liaison éthylénique sont liés à deux atomes ou radicaux différents, la molécule peut exister sous deux formes stéréoisomères (que la théorie de l'atome tétraédrique permettait de prévoir).

Les acides éthylènedicarboniques ou acides maléique et fumarique sont, parmi ces composés, les plus anciennement connus et les plus étudiés. Van t'Hoff le premier émit l'hypothèse que l'acide maléique étant des deux acides le seul qui donne un anhydride, possède la configuration pour laquelle les deux carboxyles sont les plus voisins ou en position *cis* ⁽¹⁾, alors que dans l'acide fumarique les deux carboxyles sont en position *trans*. Ces deux isomères peuvent être représentés dans le plan par les formules :



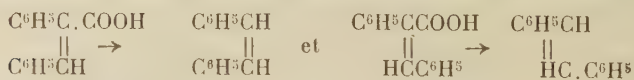
⁽¹⁾ Pour tout l'historique de cette question voir la belle conférence faite par M. G. Chavanne au laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne et publiée dans la *Revue Générale des Sciences*, pp. 299 et 333, 1924.

Récemment M. G. Chavanne généralisant de façon heureuse cette hypothèse, a proposé le postulat suivant : (qu'il nomma le postulat de Van t'Hoff).

« Deux groupements R et R' identiques ou différents unis à deux atomes doublement liés sont en position maléique ou *cis* dans celui des deux isomères, qui par réaction mutuelle de ces deux groupements, s'accomplissant sans modification de la double liaison, donnera le plus aisément ou donnera seul naissance à un composé cyclique, ils seront en position *trans* ou fumarique dans l'autre isomère ».

On a pu à l'aide de ce postulat déterminer la configuration dans l'espace d'un certain nombre de couples d'isomères tels que les stilbènes, les acides cinnamiques, phénylcinnamiques, etc... Nous devons dire que dans certains cas il a été nécessaire pour faire cette détermination d'introduire dans un noyau benzénique les groupements d'atomes qui permettaient la formation d'une chaîne fermée ou bien encore d'éliminer des groupes d'atomes dans les molécules étudiées. Et ceci rend possible des stéréomutations sous l'influence de la chaleur ou des réactifs employés.

Citons pour ne prendre qu'un exemple comment Störmer⁽¹⁾ a déterminé la structure des stilbènes : il prit les deux acides α -phénylcinnamiques isomères dont il avait fixé la configuration en s'appuyant sur le postulat de Van t'Hoff et les chauffa l'un et l'autre dans le vide en présence de baryte anhydre. Dans ces conditions les deux acides perdent bien CO^2 pour se transformer en stilbènes, mais à la température de l'expérience, l'acide labile s'isomérisé déjà en dérivé stable :



Mais déterminer la structure des stéréoisomères en s'appuyant sur le postulat de Van t'Hoff n'est pas toujours possible, et le nombre des cas étudiés ou il peut se former *directement* une chaîne fermée est assez restreint.

Cependant l'étude de certaines propriétés des substances dont la structure était fixée avec assez de certitude devait permettre d'établir des relations entre ces propriétés et les positions des différents groupements dans l'espace, de formuler des règles établissant d'une façon générale la configuration de chacun des stéréoisomères d'après la valeur de ces propriétés. Voici très brièvement résumées les conclusions auxquelles la mesure des chaleurs de combustions et de certaines propriétés physiques ont abouti :

Les isomères possédant les deux groupes les plus électro-négatifs en position *trans* (isomères *trans*) ont (pour les acides) la plus faible constante d'ionisation, la plus faible chaleur de combustion, en général un point de fusion plus élevé, une plus forte réfraction moléculaire; enfin leur courbe d'absorption dans l'ultraviolet est située plus près du visible que celle des isomères *cis*.

Si l'on considère comme l'isomère le plus stable à basse température celui dont la transformation en l'autre isomère est endothermique, la mesure des chaleurs de combustion, ou à défaut de celles-ci l'absorption dans l'ultraviolet permet de déterminer lequel des deux isomères est le plus stable aux basses températures. A notre connaissance, en effet, on n'a encore relevé aucune exception à cette règle suivant laquelle l'isomère stable ainsi défini possède sa courbe d'absorption plus près du visible que celle de l'isomère labile ⁽¹⁾.

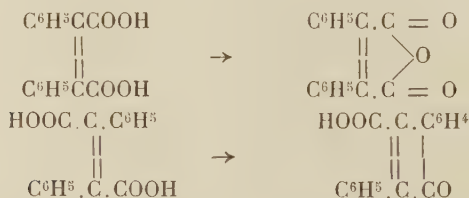
On était donc tenté d'admettre d'après ces résultats que d'une façon générale, les dérivés possédant les deux groupements les plus électronégatifs en position *trans*, sont les plus stables aux basses températures.

(1) Cette règle semble être valable non seulement pour les stéréoisomères mais encore pour les isomères de position. M^{me} Ramart-Lucas a en effet observé que dans tous les cas où la chaleur de combustion et les courbes d'absorption dans l'ultraviolet sont connues, l'isomère dont la chaleur de combustion est la plus faible est celui des deux isomères qui possède la branche ascendante de sa courbe d'absorption le plus près du visible. *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1301.

Une étude faite sur les éthers diarylmaléiques et diarylfumariques nous a permis de constater que, dans cette série les résultats sont différents, en particulier pour ce qui concerne l'absorption dans l'ultraviolet. D'après les mesures faites sur trois couples d'isomères, les dérivés maléiques d'après leur courbe d'absorption seraient les plus stables aux basses températures.

Les mesures effectuées jusqu'ici sur les composés dont la structure avait été déterminée en s'appuyant sur le postulat de Van t'Hoff n'avaient à notre connaissance été faites que sur des substances ne pouvant donner directement qu'une chaîne fermée par couple d'isomères.

Les acides diarylmaléiques et fumariques peuvent former directement deux chaînes fermées par couples d'isomères : les dérivés maléiques donnent des anhydrides (I) les dérivés fumariques des arylindones (II) comme il est indiqué dans le schéma suivant ou l'on a pris comme exemple les dérivés diphenylés :



En présence de ces résultats on peut se demander si ces faits constituent un cas particulier ou si, de façon générale, ce ne sont pas les possibilités de réactions intramoléculaires qui influent sur la valeur des constantes physiques plutôt que le caractère plus ou moins électronégatif des atomes ou des radicaux fixés sur les deux atomes de carbone unis par la liaison éthylénique.

Dans ces conditions la mesure des chaleurs de combustion ou celle de l'absorption dans l'ultraviolet si elles suffisent à fixer quel est l'isomère stable à basse température elles ne pourraient déterminer la configuration spatiale de chacun

des isomères et seule la formation *directe* d'une chaîne fermée peut actuellement nous renseigner à ce sujet.

Parmi les composés maléiques ici étudiés seuls l'éther éthylique, l'anhydride et le nitrile diphénylmaléique avaient déjà été préparés.

Reimer obtint pour la première fois le diphénylmaléate d'éthyle en chauffant le sel d'argent de l'acide correspondant avec de l'iodure d'éthyle ⁽¹⁾ plus tard Anschütz et Bendix ⁽²⁾ constatèrent la formation de cet éther quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution alcoolique d'anhydride diphénylmaléique, mais les rendements sont très faibles. Enfin Rügheimer ⁽³⁾ obtint un mélange d'éther diphénylmaléique et diphénylfumarique (il ne put isoler ces composés) en faisant agir le sodium sur l'éther phénylbromacétique, et il observa un dégagement d'hydrogène au cours de la réaction.

Nous avons préparé ce même éther diphénylmaléique avec d'excellents rendements en traitant l'éther phénylbromacétique par de l'amidure de sodium. Pendant toute la durée de la réaction l'ammoniac se dégage régulièrement. A côté du diphénylmaléate d'éthyle il se forme toujours de 1 à 4 o/o de diphénylsuccinate d'éthyle.

Tout se passe donc comme si, sous l'influence de l'amidure de sodium, il s'éliminait une molécule de HBr sur l'atome de carbone situé en α vis-à-vis du groupe carboxéthyle et que deux radicaux ainsi formés se soudaient pour donner une molécule de diphénylmaléate d'éthyle.

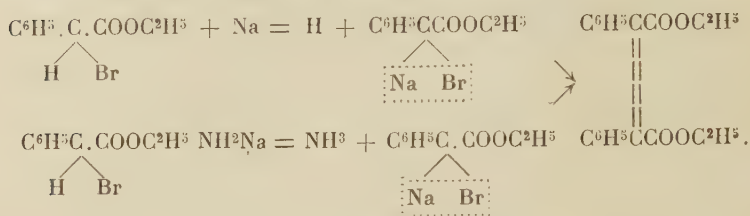
L'action du sodium et celle de l'amidure peuvent facilement expliquer les résultats obtenus avec le phénylbromacétate d'éthyle si l'on admet dans les deux cas la formation intermédiaire d'un dérivé bromé-sodé (obtenu par le remplacement en α vis-à-vis du groupe carboxyle d'un atome d'hydrogène par un atome de sodium), lequel perdrait aussitôt

(1) REIMER, *Ber.*, 14; p. 1798.

(2) ANSCHÜTZ et BENDIX, *Ann. de Liebig*, 259, p. 65.

(3) RÜGHEIMER, *Ber.*, 15; p. 1625.

NaBr en même temps que s'effectuerait la soudure des deux radicaux divalents ainsi libérés :



Cela rend compte du dégagement d'hydrogène dans le cas où l'on se sert du sodium, et d'ammoniac quand on prend l'amidure. La présence d'éther diphenylsuccinique s'explique aussi très bien si l'amidure de sodium employé contient un peu de sodium libre (ce qui est très fréquent) auquel cas l'hydrogène libéré réduirait une certaine quantité d'éther diphenylmaléique qui fixe très facilement l'hydrogène comme nous le verrons par la suite.

Ajoutons que la même interprétation est valable pour expliquer la synthèse de l'éther cyanodiphenylsuccinique par l'action du cyanure de potassium sur l'éther phénylbromacétique : il se formerait également un dérivé bromé-potassé de l'éther phénylacétique en même temps qu'il se dégagerait de l'acide cyanhydrique. Le dérivé bromé-potassé perdrait immédiatement KBr en conduisant à l'éther diphenylmaléique susceptible de fixer une molécule d'acide cyanhydrique :



Au cours de la préparation des dérivés diarylmaléiques nous n'avons pu isoler aucun des isomères fumariques correspondants ⁽²⁾. Les essais de transformation par la chaleur des éthers maléiques ont été vains.

(¹) RÜGHEIMER ne signale pas la présence d'éther diphenylsuccinique parmi les produits formés dans l'action du Na sur le phényl-bromacétate d'éthyle.

(²) Sauf un peu d'acide diphenylfumarique parmi des produits de saponification.

Par contre, nous avons obtenu facilement une stéréomutation des éthers diarylmaléiques en les soumettant à l'action des rayons ultraviolets. La transformation des stéréoisomères éthyléniques sous l'influence de la lumière a été étudiée et décrite en particulier par Liebermann ⁽¹⁾, Wislicenus ⁽²⁾, Latiers ⁽³⁾, Bruner et Krolikowsk ⁽⁴⁾, Eggert ⁽⁵⁾, etc. Ces savants constatèrent que ces phénomènes de stéréomutation sont en général réversibles, et que la vitesse de transformation est accélérée par la présence d'une faible quantité d'un sensibilisateur tel que de l'iode ou du brome.

Dans la série ici étudiée, et pour laquelle aucun essai de ce genre n'avait été tenté, la transformation maléique $\rightarrow$ fumarique n'est pas réversible pour les raisons suivantes :

Si l'on soumet les éthers diarylmaléiques à l'action des rayons, on obtient un mélange composé de l'éther fumarique correspondant ⁽⁶⁾ et d'une substance dérivant de cet éther fumarique par une molécule d'alcool en moins, substance à laquelle nous avons été conduit, ainsi que nous le verrons plus loin, à attribuer la formule d'un composé de cyclisation : l'éther d'un acide aryldione carbonique.

Les éthers diarylfumariques, traités par les rayons dans les mêmes conditions que leurs isomères maléiques sont entièrement transformés en ces mêmes produits de cyclisation.

Enfin le sel de sodium de l'acide diphenylmaléique (l'acide n'a pu être isolé : aussitôt formé il se transforme en anhydride), soumis aux mêmes radiations, donne le sel de sodium de l'acide phényldionecarbonique.

⁽¹⁾ *Ber.*, 28, 1443, 1895.

⁽²⁾

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 31, p. 73, 1922.

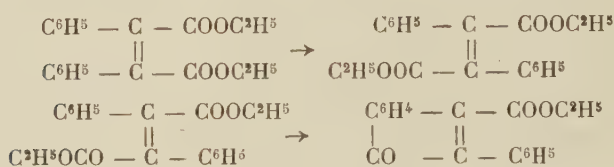
⁽⁴⁾ *Bull. Acad. Scienc.*, Cracovie, p. 192, 1910.

⁽⁵⁾ *Phys. Zeit.*, 24, p. 503, 1923 ; 25, p. 19, 1924 ; 26, p. 865, 1925.

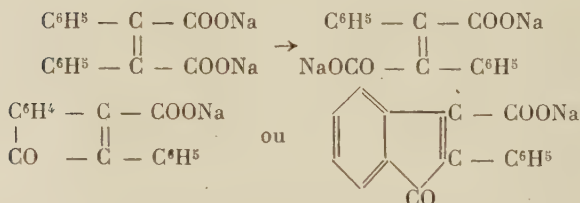
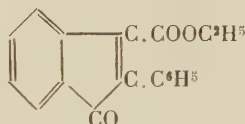
⁽⁶⁾ La facilité avec laquelle les éthers diarylmaléiques subissent cette stéréomutation semble devoir éliminer pour ces composés la structure dioxylactonique.

D'autre part l'expérience nous a montré, que la transformation du dérivé fumarique en produit de cyclisation est beaucoup plus rapide que pour le dérivé maléique. Il est tout à fait raisonnable de penser que les éthers diarylmaléiques se transforment d'abord en éthers diarylfumariques et que ces derniers perdent ensuite une molécule d'alcool pour donner les éthers arylindonecarboniques.

En prenant comme exemple les dérivés diphenylés nous pouvons résumer ainsi ces différentes transformations :



ou



Parmi les dérivés fumariques ainsi obtenus seul l'acide diphenylfumarique avait été signalé par différents savants. Il semble bien cependant qu'il n'ait jamais été obtenu à l'état pur si l'on considère les points de fusion qui ont été indiqués : par Rügheimer 260°, par Japp et Lander 276° et enfin par Japp et Murray 271° alors que l'acide par nous préparé fond à 289°.

Pour mesurer l'absorption dans l'ultraviolet nous nous sommes servi d'un spectrographe Zeiss. Dans cet appareil,

des rayons lumineux issus de la source (étincelle condensée éclatant entre une électrode de fer et une électrode de nickel) traversent deux cuves contenant l'une la solution, l'autre le solvant. Un prisme de Hüfner permet d'obtenir les deux spectres au même instant sur la plaque; ces deux spectres sont séparés par une ligne très fine. L'un des faisceaux (celui qui traverse la cuve contenant le solvant) peut être affaibli d'une quantité connue à l'aide d'un secteur tournant.

Le coefficient d'absorption moléculaire Σ est défini par la formule :

$$I = I_0 e^{-\Sigma cd} \quad \text{d'où :} \quad \Sigma = \frac{1}{cd} \cdot \text{Lg} \frac{I}{I_0}$$

où I_0 est l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé cette solution, c , la concentration moléculaire, d , l'épaisseur de la couche traversée.

Lorsque le cliché indique un égal noircissement photographique du solvant et de la solution pour une raie déterminée, le rapport $\frac{I}{I_0}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$, α désignant l'angle d'ouverture du secteur tournant. Nous avons représenté le résultat de nos mesures par des courbes. En ordonnées nous avons porté les logarithmes des coefficients d'absorption, en abscisses le nombre d'oscillation par seconde $\nu \cdot 10^{-12}$ et les longueurs d'ondes λ en unités Angström $\text{\AA}$.

L'exposé de ce travail sera divisé de la façon suivante :

I. — Préparation et étude des éthers diarylmaléiques et de leurs dérivés.

II. — Action de la lumière ultraviolette sur ces composés, étude des produits ainsi obtenus.

Avant d'entrer dans l'exposé de ces recherches je prie mon bienveillant maître Madame P. Ramart-Lucas, d'agréer l'expression de ma vive reconnaissance et de mon respectueux dévouement.

Nous adressons ici nos bien vifs remerciements à la fondation Edmond de Rothschild à qui nous devons une partie de notre appareillage.

Nous tenons aussi à remercier les Etablissements de Laire qui nous ont fourni gracieusement, à maintes reprises, les matières premières nécessaires à nos recherches.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES DÉRIVÉS DIARYLMALÉIQUES

I. — DÉRIVÉS DIPHÉNYLMALÉIQUES

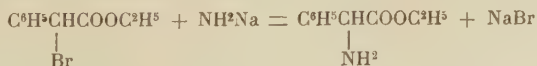
Diphénylmaléate d'éthyle.

Cet éther avait déjà été préparé à plusieurs reprises en petites quantités et avec des rendements assez médiocres semble-t-il. Nous l'avons obtenu avec des rendements allant jusqu'à 45 o/o en produit cristallisé par une méthode différente et que nous allons exposer avec quelques détails : cette méthode consiste à traiter l'éther phénylbromacétique en solution dans de l'éther anhydre et à basse température par de l'amidure de sodium. A côté de cet éther on isole de l'anhydride diphénylmaléique provenant d'une saponification partielle de l'éther, et enfin une petite quantité de diphénysuccinate d'éthyle.

Méthode opératoire. — Dans un ballon sur lequel est adapté un agitateur mécanique, un réfrigérant Vigreux et une ampoule à brome, on introduit de l'amidure en suspension dans de l'éther anhydre. A l'aide de l'ampoule à brome on fait tomber goutte à goutte une petite quantité d'éther

(¹) *Loc. cit.*

(²) Tout d'abord nous espérions pouvoir préparer par cette méthode des amino-éthers, et c'était le but primitif de ces recherches. La réaction eut été la suivante :



En fait il nous a été impossible de mettre en évidence la formation d'un produit basique au cours de cette réaction. L'obtention facile de composés diarylmaléiques dont l'étude était intéressante a changé l'orientation de notre travail.

phénylbromacétique ⁽¹⁾, le mélange étant maintenu à la température ordinaire. On attend ensuite que la réaction soit amorcée (au besoin on chauffe légèrement), puis on refroidit le tout en plongeant le ballon dans un mélange de glace et de sel. On continue alors d'introduire peu à peu le phénylbromacétate d'éthyle en agitant. On observe un dégagement régulier d' NH_3 pendant toute la durée de la réaction. Le liquide qui était tout d'abord jaune devient peu à peu brun. Quand tout l'éther phénylbromacétique est introduit on termine la réaction en portant le mélange à la température d'environ 30° pendant deux heures, puis on laisse refroidir, et l'on verse doucement le produit de la réaction sur de l'eau glacée en agitant continuellement. On a ainsi deux solutions : l'une étherée, l'autre aqueuse ; on les décante. Les quantités respectives de matières premières employées ont été les suivantes : 1 mol. 25 d'amidure, pour une molécule d'éther bromé et un poids d'éther anhydre égal au poids d'éther bromé.

Traitement de la solution étherée. — Cette solution peut contenir des produits neutres et des produits basiques (amines). Pour éliminer ces derniers on lave le mélange avec HCl étendu et l'on décante de nouveau. Disons tout de suite que nous n'avons pu déceler de produit basique en alcalinisant la solution chlorhydrique ainsi obtenue.

La solution étherée est neutralisée par CO_3NaH séchée sur du SO_4Na_2 anhydre, filtrée puis chauffée pour en chasser l'éther. Le résidu est ensuite distillé sous pression réduite. Les premières portions sont constituées par de la matière première n'ayant pas réagi ; puis vers 220° sous 15 mm. distille régulièrement une huile visqueuse. Enfin il reste au fond du ballon une certaine quantité de résines.

(1) Le phénylbromacétate a été préparé par la méthode d'Anschutz (*Ann.*, 354, p. 127) qui consiste à traiter l'acide phénylacétique par du brome en présence de phosphore rouge, puis par de l'alcool absolu.

L'huile précédente est mise en solution dans un égal volume d'alcool à 95°. Par refroidissement cette solution abandonne une petite quantité de cristaux que l'on essore. Ces cristaux purifiés par cristallisation dans de l'alcool fondent à 141°.

La solution filtrée soumise à un refroidissement prolongé se prend partiellement en masse. On sépare les cristaux formés, on les purifie par cristallisation dans l'alcool, ils fondent alors à 53°.

La partie n'ayant pas cristallisé a été distillée après en avoir chassé l'alcool. On constate que le point d'ébullition n'a pas varié (vers 220 sous 11 mm.). On dissout cette huile dans de l'alcool comme précédemment, on refroidit cette solution par un mélange de glace et de sel, et l'on recueille encore du produit fondant à 53°.

En résumé la solution neutre a fourni :

1° Un peu de substance P. F. 141° (diphénylsuccinate d'éthyle);

2° Une quantité assez importante de cristaux P. F. 53° (diphénylmaléate d'éthyle);

3° Une huile incristallisable (formée en majeure partie par du diphénylmaléate d'éthyle).

Nous exposerons plus loin comment nous avons pu identifier ces diverses substances.

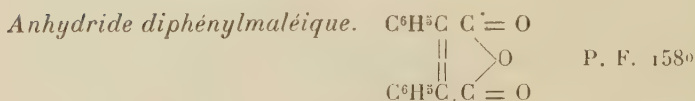
Traitement de la solution aqueuse. — Cette solution est alcaline par suite de la présence d'un excès d' NH_2Na dans les produits de la réaction; elle pouvait donc contenir des sels de sodium provenant de la saponification d'une partie des éthers-sels contenus dans le mélange primitif (l'excès d'amidure ayant formé au contact de l'eau de la soude et de l'ammoniaque).

Après avoir été acidifiée par HCl pour libérer les acides organiques présents dans le mélange, cette solution a été agitée avec de l'éther puis décantée. La solution éthérée abandonne par évaporation une substance fondant à 158° après

plusieurs cristallisations dans de l'alcool, et qui est de l'anhydride diphénylmaléique.

La solution aqueuse acide qui pouvait contenir des chlorhydrates d'aminoacides fut évaporée à sec et le résidu solide épuisé par de l'alcool absolu bouillant. Aucune substance n'a ainsi été extraite.

Identification des produits obtenus.



C'est parmi les différents produits formés dans la réaction que nous venons de décrire le premier qui ait été identifié. Il constitue le produit jaune qui est précipité de la solution aqueuse alcaline. Il est insoluble dans CO^3NaH , facilement soluble à chaud dans les alcalis, peu soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne; assez soluble dans le chloroforme et le benzène. Il donne une anilide fondant à 174°. Enfin l'analyse lui assigne la formule $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^3$.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2107; CO^2 : 0 g. 5948; H^2O : 0 g. 0803.

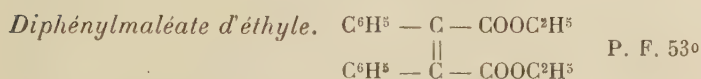
Trouvé C o/o : 76,9; H o/o : 4,26; Calculé, C o/o : 76,8; H o/o : 4.

L'analyse et les propriétés de ce composé sont identiques à celles de l'anhydride diphénylmaléique déjà préparé par différents auteurs ⁽¹⁾.

Afin d'identifier complètement notre produit nous avons effectué la synthèse de l'anhydride diphénylmaléique en suivant les indications données par Reimer; on bromo le

(¹) REIMER, B., 13, 742, etc.

cyanure de benzyle, puis sans isoler le dérivé bromé on le traite à chaud par un excès de KOH alcoolique. Lorsque la réaction est terminée on sépare tout ce qui est soluble dans les alcalis et l'on traite la solution alcaline par HCl. Il précipite un produit jaune qui, purifié, fond à 157° , et ce point de fusion n'est pas abaissé quand on mélange les deux produits. Notre produit est donc sans aucun doute de l'anhydride diphénylmaléique.



La présence d'anhydride maléique dans la portion alcaline nous laissait prévoir la présence d'éther diphénylmaléique dans la portion neutre. Ce composé est indiqué dans la littérature comme fondant à 54° qui est précisément le point de fusion du principal produit de notre réaction. Les chiffres fournis par l'analyse correspondent également à l'éther diphénylmaléique.

Analyse :

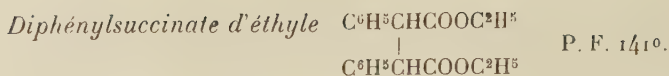
Subst. : 0 g. 1992 ; CO^2 : 0 g. 5393 ; H^2O : 0 g. 1134.

Trouvé C o/o : 73,8 ; H o/o : 6,32 ; Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{H}^4$,
C o/o : 74,08 ; H o/o : 6,17.

De plus cet éther a été saponifié par KOH alcoolique, la solution alcaline aqueuse acidifiée a donné de l'anhydride diphénylmaléique.

Par réduction ce composé donne un mélange des deux diphénylsuccinates d'éthyle fondant respectivement à 84° et à 141° .

Nous pouvons donc conclure que notre produit fondant à 54° est bien l'éther diphénylmaléique.



L'analyse du produit fondant à 141° lui assigne la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{O}^4$ qui est celle d'un diphénylsuccinate d'éthyle.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1994; CO^2 : 0 g. 5368; H^2O : 0 g. 1245.

Trouvé C o/o : 73,44; H o/o : 6,9; Cal. C o/o : 73,64; H o/o : 6,74.

Or les deux éthers diphénylsucciniques isomères (racémique et inactif par nature) fondent respectivement à 84° et 141°. Nous étions donc en présence de l'isomère fondant à 141°.

Pour plus de certitude nous avons reproduit ce composé par la méthode indiquée par Hell et Weinzweig⁽¹⁾ qui consiste à chauffer un mélange de phénylbromacétate d'éthyle et d'argent précipité à 170°. Cette méthode donne de très mauvais rendements (1 à 4 o/o); néanmoins nous avons eu assez de produit pour l'identifier avec le nôtre par son point de fusion. D'autre part il est identique au produit de réduction de l'éther diphénylmaléique. Son identité ne fait donc aucun doute.

En résumé, la méthode que nous venons de décrire permet d'obtenir de l'éther diphénylmaléique à côté d'un peu d'anhydride maléique et d'éther diphénylsuccinique. Par cette même méthode on peut obtenir l'anhydride diphénylmaléique avec un rendement d'environ 50 à 55 o/o en saponifiant avant tout autre traitement le produit de l'action de l'amidure sur l'éther phénylbromacétique.

⁽¹⁾ Ber., 28, p. 2449.

Préparation du diphénylmaléate de méthyle.

Pour mesurer l'absorption dans l'ultraviolet, il nous était nécessaire d'avoir des substances aussi pures que possible. Or, le diphénylmaléate d'éthyle fond bas et il est très difficile de le débarrasser de traces de diphénysuccinate d'éthyle. Les éthers méthyliques cristallisant en général mieux, nous avons préparé le diphénylmaléate de méthyle par la même méthode. Le phénylbromacétate de méthyle n'avait pas encore été signalé. Nous l'avons préparé exactement comme l'éther éthylique. Il bout à 154-155° sous 28 m/m. Rendement, 80-85 o/o.

Dosage de Br. : Subs. : 0 g. 2061; 8,91 cm³ AgNO₃ N/10 = 0 g. 0713 Br; Trouvé, 34,61 o/o; calculé pour C⁹H⁹O²Br 34,93 o/o.

Nous avons traité cet éther bromé par de l'amidure, comme il a été dit. La réaction n'est pas aussi vive qu'avec l'éther éthylique, à cause sans doute de l'insolubilité des produits formés. D'autre part, nous n'avons pas trouvé de produits de saponification. Nous n'avons isolé que deux substances :

L'une d'elles cristallise en beaux cristaux fondant à 107° et possède toutes les propriétés d'un éther diphénylmaléique (en particulier donne l'anhydride diphénylmaléique).

Analyse :

Subs. : 0 g. 1711; CO₂ : 0 g. 4575; H₂O : 0 g. 0894.

Cal. pour C¹⁸H¹⁶O⁴ C o/o : 72,96; H o/o : 5,4.

Trouvé C o/o : 72,92; H o/o : 5,8.

L'autre substance fond à 224°, elle est très peu soluble dans la plupart des solvants usuels, sauf dans le chloroforme, où elle cristallise en beaux cristaux incolores.

(¹) KOMNENOS, *Liebig Ann.* 375, 254, prépare l'isomère fondant plus bas. P. F. 210°.

Analyse :

Subs. : 0 g. 1744 ; CO^2 : 0 g. 4623 ; H^2O : 0 g. 0945.

Cal. pour $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{C}^4$ C o/o : 72,48 ; H o/o : 6,04 ; trouvé C o/o : 72,3 ; H o/o : 6,35.

Ce produit est donc un des deux isomères du diphénylsuccinate de méthyle (¹). Nous n'avons pas étudié davantage ce produit dont nous ne possédions qu'une très faible quantité.

D'autre part, et afin encore d'obtenir un produit très pur, nous avons essayé de transformer l'anhydride diphénylmaléique en éther méthylique par différentes méthodes. La plupart des essais ont donné des résultats négatifs que nous résumons très brièvement :

1° Chauffage de l'anhydride en tubes scellés avec de l'alcool méthylique à 150°, il ne s'est pas formé d'éther (même si l'on agit en présence de SO^4H^2).

2° Essai de préparation d'un chlorure d'acide sur lequel nous aurions fait agir $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$: SOCl^2 laisse l'anhydride inattaqué, PCl^5 le transforme en un dérivé halogéné qui n'est pas un chlorure d'acide.

3° Par action d'alcoolate de sodium sur l'anhydride nous espérons obtenir le sel de sodium d'un acide, lequel, condensé avec un halogénure d'alcoyle, nous aurait donné un éther neutre. Il semble bien se faire un sel de sodium, mais ce composé, traité avec précaution par un acide régénère l'anhydride, condensé avec un halogénure d'alcoyle il ne donne par l'éther cherché. Nous n'avons pas tenté d'élucider cette réaction.

4° Action de CH^3I sur le sel d'argent de l'acide diphénylmaléique en suivant les indications fournies par Reimer (²). Nous avons bien ainsi obtenu l'éther cherché, mais la réaction

(¹) WRIEN et STILL, *Chem. Soc.*, 107, 1449, indiquent le P. F. 219,5° pour ce dernier produit.

(²) REIMER, *Ber.*, 13, 745.

est incomplète et nous avons rencontré de grandes difficultés pour le séparer de l'anhydride n'ayant pas réagi.

Finalement, c'est sur l'éther obtenu au moyen de l'amidure de sodium et du phénylbromacétate de méthyle que nous avons fait nos déterminations spectrographiques (voir plus loin la courbe d'absorption fig. 1).

Préparation du nitrile de l'acide diphenylmaléique.

Nous avons préparé ce composé afin d'en mesurer l'absorption dans l'ultraviolet et de le soumettre aux radiations ultraviolettes. Plusieurs méthodes ont été signalées pour obtenir cette substance ⁽¹⁾, mais ou bien ces méthodes sont très onéreuses, ou bien les rendements obtenus sont faibles. Ces considérations nous ont incité à chercher à effectuer la synthèse de ce composé dans des conditions différentes.

Nous nous sommes tout d'abord adressé à la méthode décrite par Chaleney et Knœvenagel ⁽¹⁾, mais en remplaçant l'iode par le brome (moins onéreux). Dans ces conditions nous avons bien obtenu le nitrile cherché avec des rendements de 50 o/o, mais il était toujours mélangé à une substance colorée dont nous n'avons pu le séparer complètement.

Nous avons alors employé, en la modifiant, la méthode de Reimer qui nous a permis de préparer l'anhydride diphenylmaléique en traitant à chaud le phénylbromacétonitrile par KOH alcoolique. La réaction étant très vraisemblablement la suivante :



nous avons pensé qu'en opérant à basse température nous

(1) CHALENEY et KNÖVENAGEL, *Ber.*, 25, 288 etc.

pourrions limiter la réaction à la formation du nitrile. L'expérience a confirmé nos prévisions et nous avons obtenu ce composé, avec des rendements de 65 o/o, en opérant de la façon suivante :

Dans un ballon on introduit une molécule de phénylbrom-acétonitrile dilué dans un égal volume d'alcool à 95°, on refroidit le mélange à — 15° et l'on ajoute goutte à goutte en agitant mécaniquement, 1,1 molécule de KOH dissoute dans de l'alcool à 95°, en prenant soin que la température ne s'élève pas. On essore ensuite rapidement le précipité formé, on le lave à l'eau tiède pour éliminer les sels minéraux. Ici encore, par cristallisation, la purification de ce produit est laborieuse. Nous l'avons distillé et le produit distillé a donné, après une cristallisation dans CHCl_3 , des aiguilles argentées fondant à 160°. Le dinitrile de l'acide diphénylmaléique ainsi obtenu est très pur. Voir un peu plus loin la courbe d'absorption (fig. 2).

Réduction du diphénylmaléate d'éthyle.

Les éthers diphénylsucciniques sont depuis longtemps connus, mais aucune des méthodes proposées pour les obtenir ne donne de bons rendements. La réduction de l'éther diphénylmaléique, maintenant très accessible, devait conduire facilement aux éthers succiniques. C'est effectivement ce que nous avons constaté. Nous avons employé des réducteurs neutres, alcalins et des réducteurs acides et nous avons fait des essais comparatifs. L'expérience nous a montré, que la réduction en milieu alcalin n'est pas à recommander. Nous allons résumer ici les conditions qui nous ont paru les plus simples et qui nous ont donné les meilleurs rendements :

La réduction est effectuée au moyen du Zn et de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant Vigreux et muni d'un tube qui per-

met de faire arriver HCl au fond du ballon, on introduit le diphénylmaléate d'éthyle ⁽¹⁾ avec deux fois son poids de Zn

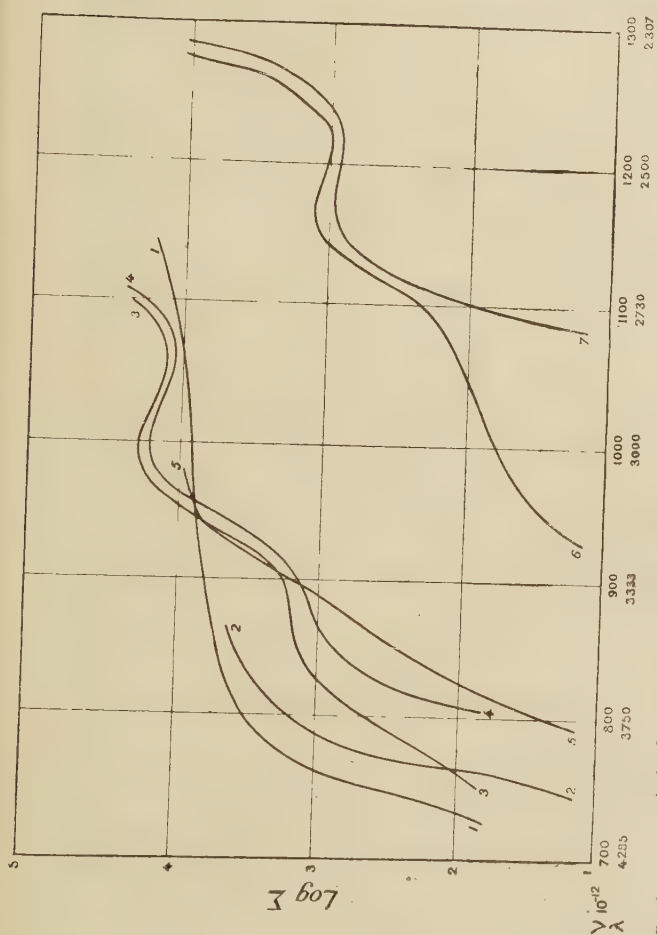


Fig. 1. — 1. Anhydride diphénylmaléique. — 2. Dinitrile de l'acide diphénylmaléique. — 3. Acide phénylindonecarbonique. — 4. Éther éthylique de l'acide phénylindonecarbonique. — 5. Diphénylmaléate d'éthyle. — 6. Diphénylsuccinate d'éthyle P. F. 141°. — 7. Diphénylsuccinate d'éthyle P. F. 84°.

⁽¹⁾ On peut employer la portion neutre bouillant au-dessus de 210° sous 15 m/m provenant de l'action de NH_2Na sur le phénylbromacétate d'éthyle et qui s'obtient avec un rendement de 65 o/o. En effet, la seule impureté qu'elle renferme est du diphénylsuccinate qui ne peut gêner ici. Il n'est pas nécessaire de faire cristalliser cette portion. On l'emploie telle quelle.

pulvérisé et cinq fois son poids d'alcool à 95°. Puis, en refroidissant le ballon, on fait passer un courant de HCl sec jusqu'à ce que tout le Zn. soit consommé. Il s'est formé au cours de cette réduction un mélange des deux isomères, l'un fondant à 141° (l'inactif par nature), l'autre fondant à 84° (le racémique).

On peut assez facilement séparer ces deux composés par cristallisation dans de l'alcool à 95°; l'isomère fondant à 84° est le plus soluble. On peut achever la purification de ce dernier par cristallisation dans la ligroïne.

Les rendements sont environ 50 à 65 o/o en isomère fondant à 141° et de 10 à 30 o/o en isomère fondant à 84°.

Ils ont été identifiés par point de fusion mélangé avec les composés obtenus par synthèse directe.

Nous donnons ici les courbes d'absorption des dérivés diphénylmaléiques et diphénylsucciniques que nous venons d'étudier (sauf la courbe d'absorption de l'éther que nous donnons avec celle de l'éther diphénylfumarique). L'absorption de ces substances a été étudiée sur des solutions dans de l'alcool à 95° et à des concentrations variant de 1/200 à 1/1000 de mol. par litre.

II. — DÉRIVÉS DIMÉTA ET DIPARATOLYLMALÉIQUES

Aucun des homologues des dérivés diphénylmaléiques n'avait encore été signalé. Nous espérons pouvoir aisément préparer ces composés par la méthode déjà décrite : action de l'amidure de sodium sur les éthers méta et paratolylacétiques α bromés. Nous en avons été empêchés par les difficultés que nous avons rencontrées pour préparer ces éthers bromés à l'état pur. En effet la bromuration directe des acides tolylmaléiques donne un mélange de dérivés monobromés sur le carbone en α vis-à-vis du groupe carboxyle et sur

le groupe CH^3 fixé sur le noyau, mélange très difficile à séparer (1)

Nous avons cependant tenté d'effectuer la réaction sur le mélange des éthers monobromés mais les résultats ont été si mauvais, que nous avons préparé les éthers ditolylmaléiques cherchés par une autre voie. Nous nous sommes adressés à la méthode de Reimer (2) déjà décrite. Nous avons préparé les anhydrides ditolylmaléiques, puis les sels d'argent des acides correspondants et enfin les éthers en traitant les sels d'argent par CH_3I .

Préparation du dimétatolylmaléate de méthyle.

La suite des opérations qui nous ont permis de préparer ce composé sont les suivantes : nous avons tout d'abord bromé le métaxylène en suivant les indications données par Radzisewski et Wispek (3), puis après avoir purifié le bromure de xylène ainsi obtenu, nous l'avons traité par KCN en solution alcoolique. À côté du nitrile cherché il se forme (parfois en quantité prépondérante) de l'oxyde d'éthyle et de m. méthylbenzyle : $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{O}.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3$, que l'on peut d'ailleurs séparer facilement du nitrile par distillation fractionnée (le nitrile bout à 125° sous 12 mm. et l'éther oxyde de 10° plus bas à 12 mm.).

Le m. tolylacétonitrile est ensuite transformé en dérivés α bromé par action directe du brome à la température de 100° . La bromuration se fait bien et l'on observe durant toute la réaction un dégagement régulier de HBr .

Le nitrile bromé ainsi formé (nous n'avons pu l'isoler à l'état pur car il ne cristallise pas et se décompose quand on

(1) Il se fait également des dérivés polyhalogénés mais ceux-là sont faciles à séparer des dérivés monohalogénés.

(2) *Loc. cit.*

(3) RADZISEWSKI et WISPEK, *Ber.*, 15, 1745.

tente de le distiller même sous pression très réduite) est ensuite traité par un excès de KOH alcoolique qui le transforme en sel de potassium de l'acide dimétatolylmaléique. On opère ainsi :

Dans un ballon contenant le nitrile bromé on introduit peu à peu, avec précaution, la solution alcoolique de KOH ; la réaction est très vive même si l'on opère à basse température. Après avoir introduit KOH on chauffe ensuite le tout au bain-marie pendant environ deux heures. On chasse l'alcool, on ajoute un peu d'eau, on refroidit le mélange qui est très résineux. Les résines se déposent au fond du ballon, la solution alcaline aqueuse qui surnage est décantée, épuisée avec de l'éther, décantée de nouveau, et enfin traitée par HCl. On obtient ainsi un précipité huileux fortement souillé de résine. On extrait ce précipité avec de l'éther, on recueille la solution éthérée, on en chasse l'éther, puis le résidu est traité par un égal volume d'alcool. On refroidit le mélange à -10° . Après un certain temps la solution alcoolique se prend partiellement en masse. On essore les cristaux, on les lave avec de l'alcool dans lequel ils sont peu solubles puis on les dissout dans KOH étendu, et la solution alcaline, après avoir été agitée avec de l'éther, est acidulée par HCl. On recommence cette série d'opérations jusqu'à ce que le produit cristallisé soit tout à fait exempt de résines. On achève de purifier les cristaux en les dissolvant dans de l'alcool bouillant ; par refroidissement il se dépose des aiguilles jaunes fondant à 97° auxquelles l'analyse assigne la constitution de l'anhydride dimétatolylmaléique.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1612 ; CO_2 : 0 g. 4594 ; H_2O : 0 g. 0780.

C o/o trouvé : 77,29 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^3$: 77,69 ; H o/o trouvé : 5,34 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^3$: 5,03.

Cette préparation est assez pénible et les rendements en anhydride ne dépassent pas 30 o/o.

L'anhydride dimétatolylmaléique chauffé à 110° avec de l'aniline donne une phénylimide qui cristallise en belles aiguilles jaunes fondant à 144° facilement solubles dans le chloroforme, très peu solubles dans l'alcool froid, un peu plus à chaud.

Dosage d'azote (Kjeldahl).

Subst. : 0 g. 1478; SO^4H^2 : N/10 ; 4,1 cm³.

Calculé pour $\text{C}^2\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}$: N 0/0 : 3,96 ; Trouvé : 3,79.

Nous n'avons pu isoler l'acide dimétatolylmaléique, précipité, de ses sels il perd immédiatement H^2O et se transforme en anhydride.

Préparation du dimétatolylmaléate de méthyle.

La transformation de l'anhydride en éther a été réalisée de la façon suivante : on dissout l'anhydride dans une solution de KOH en quantité calculée, on évapore ensuite la solution à sec, et le sel de potassium de l'acide dimétatolylmaléique est ensuite chauffé à 100° en tube scellé avec un excès d'iodure de méthyle en solution dans de l'alcool méthylique.

L'éther méthylique formé est très difficile à séparer d'une petite quantité d'anhydride que l'on retrouve toujours dans le mélange à la fin de la réaction. Ce n'est qu'après plusieurs cristallisations dans de l'alcool que nous avons pu isoler un corps pur fondant à 93° .

Analyse :

Subst. : 0 g. 1562 ; CO^2 : 0 g. 4223 ; H^2O : 0 g. 0895.

Trouvé C 0/0 : 73,61 ; H 0/0 : 6,36 ; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^4$; C 0/0 : 74,08 ; H 0,0 : 6,17.

Le dimétatolylmaléate de méthyle est peu soluble dans l'alcool méthylique et éthylique à froid, facilement soluble dans le chloroforme.

Réduction du dimétatolylnaléate de méthyle.

Nous avons effectué cette réduction dans les mêmes conditions que pour le diphénylnaléate d'éthyle. Lorsque la réaction est terminée on purifie le produit obtenu par cristallisation dans de l'alcool chaud. Par refroidissement il se dépose d'abord de belles aiguilles blanches, qui, purifiées par plusieurs cristallisations dans de l'alcool, fondent à 149°-150° et qui, d'après l'analyse, sont constituées par du dimétatolylsuccinate de méthyle.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1200 ; CO² : 0 g. 3237 ; H²O : 0 g. 0781.

Trouvé C o/o : 73,57 ; H o/o : 7,21 ; calculé pour C²⁰H²²O⁴ : C o/o : 73,64 ; H o/o : 6,79.

Les alcools mères après avoir déposé l'éther fondant à 149°-150° déposent un autre produit qui purifié par cristallisation fond à 119°-120°. D'après son analyse ce composé est un dimétatolyl succinate de méthyle isomère du produit fondant à 149°-150°.

Analyse (1) :

Subst. : 4 mg. 035 = CO² ; 10 mg. 92, H²O = 2 mg. 60.

Trouvé C o/o : 73,8 ; H o/o : 7,15. Calculé pour C²⁰H²²O⁴, C o/o : 73,64 ; H o/o : 6,79.

Nous avons donc ici comme dans le cas des diphénylsuccinates d'éthyle, deux stéréo-isomères dont l'un est très vraisemblablement un inactif par nature et l'autre un racémique.

Nous disposions d'une trop faible quantité de cette substance pour en continuer l'étude.

(1) Les microdosages ont été effectués par le laboratoire de M. H. Weill à Munich.

Nous donnons plus loin (fig. 2) les courbes d'absorption des dérivés dimétatolylnaléiques. Ces mesures ont été faites comme pour les dérivés diphénylés.

III. — DÉRIVÉS DIPARATOLYLNALÉIQUES.

Ces composés ont été préparés dans les mêmes conditions que leurs isomères dimétatolylnaléiques.

Préparation de l'anhydride diparatolylnaléique.

Nous avons tout d'abord préparé le p. méthylcyanure de benzyle en condensant le chlorure de p. xylyle ⁽¹⁾ avec KCN en solution alcoolique. Le nitrile ⁽²⁾ ainsi obtenu a été soumis à l'action du brome à la température de 100°. Le nitrile bromé traité par KOH alcoolique à chaud a donné avec de mauvais rendements (10 à 12 0/0) l'anhydride diparatolylnaléique.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1827 ; CO² : 0 g. 5187 ; H²O : 0 g. 0850.

Trouvé C 0/0 : 77,42 ; H 0/0 : 5,16 ; Calculé pour C¹⁸H¹⁶O³,
C 0/0 : 77,69 ; H 0/0 : 5,03.

Ce composé cristallise en aiguilles jaunes fondant à 168°, il est insoluble dans CO³Na², soluble à chaud dans KOH et NaOH. Peu soluble dans l'éther et l'alcool, il se dissout facilement dans le benzène et dans le chloroforme.

Traité à chaud par de l'aniline il donne une phénylimide qui purifiée dans un mélange d'alcool et de chloroforme se présente sous la forme de beaux cristaux jaune orange fondant à 174°-175°.

⁽¹⁾ Préparé par la méthode de SOMMELET. *Compte rendu*, 1914.

⁽²⁾ Par la suite ce nitrile nous a été fourni à titre gracieux par les établissements de Laire.

Dosage d'azote : (Kjeldahl).

Subst. : 0 g. 1836, 4 cm³ 87 ; H²SO⁴ : N/10.

Trouvé N o/o : 3,58 ; Calculé pour C²⁴H¹⁷O²N, N o/o : 3,90.

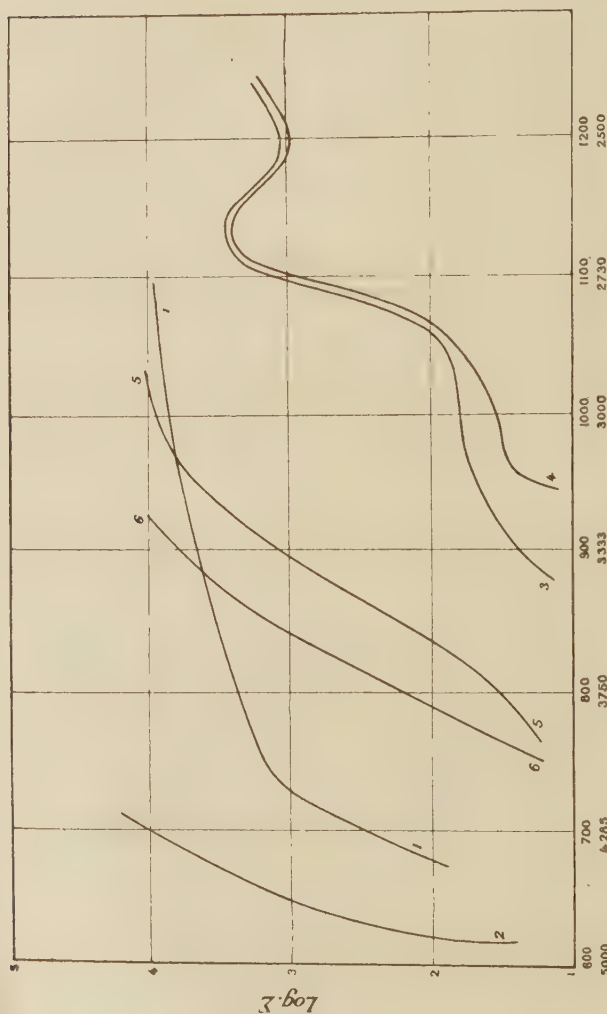


Fig. 2. — 1. Anhydride diparatolylmaléique. — 2. Dinitrile de l'acide diparatolyl maléique. — 3. Dimétatolylsuccinate de méthyle P. F. 119-120°. — 4. Dimétatolylsuccinate de méthyle P. F. 149-150°. — 5. Dimétatolylmaléate de méthyle. — 6. Diparatolylmaléate de méthyle.

Préparation du diparatolylmaléate de méthyle.

La méthode employée pour transformer l'anhydride en éther sel est identique à celle qui a été employée dans le cas précédent. Ici encore il est très difficile de séparer l'éther de l'anhydride qui se forme au cours de l'éthérification.

Le composé obtenu cristallise en beaux cristaux transparents fondant à 89° ; peu soluble dans l'alcool, il se dissout facilement dans le chloroforme.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1620 : $\text{CO}_2 = 0 \text{ g. } 4382$, $\text{H}_2\text{O} = 0 \text{ g. } 0936$.

Trouvé C o/o : 73,79 ; H o/o : 6,42 ; Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^4$,
C o/o : 74,08 ; H o/o : 6,17.

Nous donnons les courbes d'absorption de l'anhydride et de l'éther méthylique de l'acide diparatolylmaléique (fig. 2).

CHAPITRE II

ACTION DES RADIATIONS ULTRA-VIOLETTES

Lors de la préparation des dérivés diarylmaléiques nous n'avons pu isoler aucun composé diarylfumarique, il est très vraisemblable qu'il doit s'en former mais il ne nous a pas été possible de les isoler.

Par contre, nous avons pu facilement effectuer la stéréomutation des composés diarylmaléiques en leurs isomères fumariques au moyen des rayons ultra-violet. Parmi les dérivés diarylfumariques ainsi obtenus seul l'acide diphénylfumarique avait déjà été préparé, en petites quantités et par des méthodes qui ne peuvent constituer un mode de préparation.

Les substances que nous voulions transformer ont été soumises, en solution alcoolique ou en solution aqueuse suivant les cas, à la lumière totale émise par une lampe à vapeur de mercure système Georges alimentée par un courant continu de 115 volts.

La solution est placée dans un cristalliseur, la distance de la lampe à la solution étant en moyenne de 20 à 30 cm. L'échauffement dû au rayonnement de la lampe élevait en général la température des solutions à 30°-40°.

Action des rayons sur l'éther diphénylmaléique.

L'éther est dissous dans de l'alcool à 95° contenant une trace de brome pour accélérer la réaction.

Après quelques jours d'exposition aux rayons, il se dépose au sein de la solution de très beaux prismes dont le point de fusion est plus élevé (76^0) que celui de l'éther diphénylmaléique. On essore ces cristaux, on continue d'irradier les alcools mères jusqu'à ce que l'on ne puisse, par refroidissement, recueillir aucun composé cristallisé. On évapore l'alcool de la partie incristallisable. On a donc obtenu deux produits, l'un solide fondant à 76^0 , l'autre huileux.



L'étude du produit fondant à 76^0 montre qu'il est constitué par du diphénylfumarate d'éthyle :

Analyse :

Subst. : 0 g. 2354 ; CO^2 : 0 g. 6380 ; H^2O : 0 g. 1348.

Trouvé o/o C : 73,91 ; H 6,36 ; Cal. : C 74,08 ; H 6,17.

C'est une substance soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool dans lequel il cristallise en beaux prismes.

Saponifié par de la potasse alcoolique, cet éther donne un acide qui après plusieurs cristallisations dans de l'alcool fond à $288-289^0$. L'analyse et les propriétés de ce composé correspondent à celles de l'acide diphénylfumarique déjà décrit par différents auteurs ⁽¹⁾.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1516 ; CO^2 : 0 g. 3969 ; H^2O : 0 g. 0679.

Trouvé o/o C : 71,4 ; H 4,96 ; Cal. : C 71,64 ; H 4,51.

D'autre part l'éther diphénylfumarique réduit par Zn et

⁽¹⁾ *Loc. cit.* Nous avons vérifié que cet acide diphénylfumarique, chauffé au-dessus de son point de fusion est transformé en anhydride diphénylmaléique ainsi que les auteurs précités l'avaient signalé.

HCl dans les mêmes conditions que son isomère maléique donne également un mélange des deux éthers succiniques isomères fondant à 141° et 84° ⁽¹⁾.

Etude du produit huileux. — Nous supposions tout d'abord que cette huile était formé par un mélange d'éther diphénylfumarique et d'éther diphénylmaléique n'ayant pas été transformé. Comme nous savions que la séparation de l'anhydride diphénylmaléique et de l'acide diphénylfumarique était relativement facile, nous avons traité le tout par KCH alcoolique. La partie soluble en solution alcaline aqueuse a été ensuite précipitée par HCl. Nous n'avons pu isoler de ce précipité qu'une substance jaune, fondant à 315° et qui d'après son analyse serait un isomère de l'anhydride diphénylmaléique ⁽²⁾.

Action des rayons sur le diphénylmaléate de sodium.

Une certaine quantité d'anhydride diphénylmaléique est mis en suspension dans une solution de CO_3Na^2 et soumis à l'action des rayons. Une partie de l'anhydride est transformée en sel de sodium soluble. A mesure que la transformation s'effectue sous l'influence des rayons, l'anhydride se dissout et après quelques jours d'exposition la solution aqueuse alcaline est devenue limpide. On prolonge l'action des rayons pendant environ quinze jours; on traite ensuite la solution par HCl, il se forme un précipité dont nous avons pu séparer :

1° De l'anhydride n'ayant pas été transformé.

2° Un acide fondant à 315° identique au produit obtenu par irradiation du diphénylmaléate d'éthyle, et saponification de la partie huileuse.

Nous n'avons pu isoler d'acide diphénylfumarique.

(1) Le diphénylfumarate de méthyle, obtenu exactement dans les mêmes conditions que l'éther éthylique fond à 132° .

(2) Le diphénylmaléate de méthyle exposé aux rayons fournit une huile analogue. Les produits de saponification sont les mêmes.

Action des rayons sur le diphénylfumarate d'éthyle.

Une solution alcoolique de cet éther a été exposée aux rayons exactement dans les mêmes conditions que son isomère. Il ne nous a pas été possible d'isoler du diphénylmaléate d'éthyle mais seulement un produit, fondant à 89° qui, par saponification a été transformé en acide jaune fondant à 315° , et que nous avons identifié avec l'éther sel du produit fondant à 315° .

Action des rayons sur l'acide diphénylfumarique.

Une solution alcoolique de cet acide exposée pendant environ huit jours aux radiations ultra-violettes nous a fourni, à côté d'un peu d'acide n'ayant pas été transformé, l'acide jaune fondant à 315° .

Étude de l'acide fondant à 315° . — D'après ce qui précède ce composé se forme quand l'on soumet l'un quelconque des dérivés diphénylmaléiques ou diphénylfumariques à l'action des rayons.

D'après son analyse il est isomère de l'anhydride diphénylmaléique :

Analyse :

	I	II	Trouvé		Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁰ O ³
			I	II	
Subst.	0 g. 1758	0 g. 1811	»	»	»
CO ² .	0 g. 5011	0 g. 5083 C o/o	76,56	76,54	76,8
H ² O .	0 g. 0586	0 g. 0597 H o/o	3,65	3,66	4

Il possède une fonction carboxyle libre, il est de ce fait soluble dans les alcalis et donne un éther-sel. Il est très peu soluble dans la plupart des solvants usuels.

Il est fort probable que ce composé est identique au corps décrit par Delisle ⁽¹⁾, et qu'il obtenait en essayant de transformer l'anhydride diphénylmaléique en acide diphénylfumarique en chauffant l'anhydride pendant 15 heures avec un excès de NaOH.

En ce qui concerne la description de ce produit il se contente de dire qu'il fond bien au-dessus de 250°, ses analyses correspondent sensiblement aux nôtres.

Ether-sel de l'acide fondant à 315°. — Nous avons préparé l'éther éthylique de la façon suivante : nous avons préparé, isolé, et purifié le sel de potassium de l'acide (peu soluble dans un excès de KOH). Nous avons ensuite traité ce sel de potassium par du bromure d'éthyle en solution dans de l'alcool éthylique et nous avons chauffé le mélange en tube scellé à 100° pendant six heures. L'éther ainsi obtenu fond à 91°, il est identique à l'éther obtenu par irradiation du diphénylfumarate d'éthyle.

Analyse :

Subst : 4 mg. 210 ; CO² : 11 mg. 957 ; H²O : 1 mg. 999.

Trouvé o/o ; C 77,47 ; H 5,28 ; Calculé pour C¹⁸H¹⁴O³ : C 77,69 ; H 5,03.

Seule la formule d'un acide phénylindone carbonique rend compte de la composition et des propriétés de l'acide fondant à 315° (Ce n'est pas un polymère car son éther bout sensiblement à la même température que les éthers diphénylmaléique et diphénylfumarique).

Nous avons indiqué dans l'introduction le mécanisme qui explique la formation de l'acide et de l'éther phénylindone carbonique à partir de l'acide et de l'éther diphénylfumarique.

Les courbes suivantes représentent le coefficient d'absorption des éthers diphénylmaléique et diphénylfumarique ⁽²⁾.

⁽¹⁾ DELISLE, *Liebigs Ann.* 269,92

⁽²⁾ Les courbes d'absorption des éthers éthyliques sont identiques.

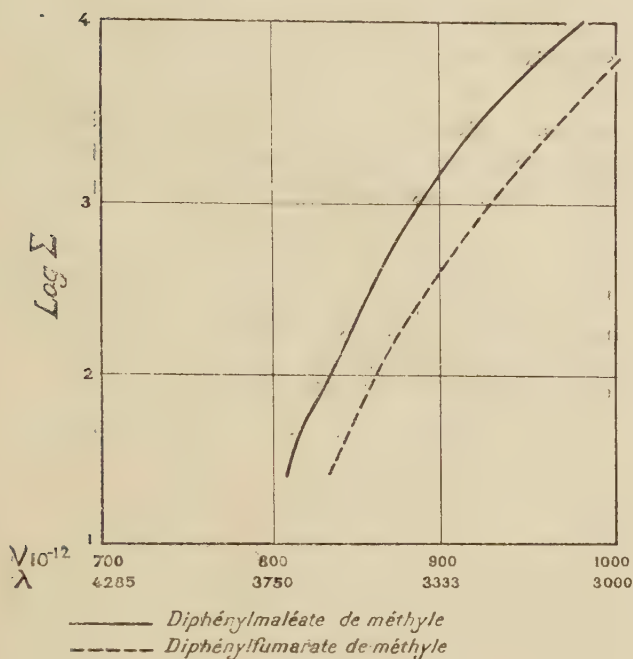


Fig. 3.

Action des rayons sur les dimétatolyl et diparatolylmaléates de méthyle.

L'action des rayons ultra-violetes sur ces composés, effectuée dans les conditions déjà décrites, a donné exactement les mêmes résultats : stéréomutation des éthers ditolylmaléiques en leurs isomères fumariques ; cyclisation (avec départ d'une molécule d'alcool) de l'éther fumarique en éther tolylindone carbonique. Cependant nous n'avons étudié aussi complètement tous ces composés car les éthers ditolylmaléiques s'obtiennent difficilement et nous n'avons pu en préparer qu'une petite quantité.

Dimétatolyfumarate de méthyle.

Ce composé obtenu par irradiation de son isomère maléique se présente sous la forme de beaux cristaux fondant à 114° - 115° peu solubles dans la plupart des solvants organiques.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1377; CO_2 0 g. 3721; H_2O : 0 g. 080.

Trouvé C o/o : 73,81; H o/o : 6,47.

Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^4$ C o/o : 74,08; H o/o : 6,17.

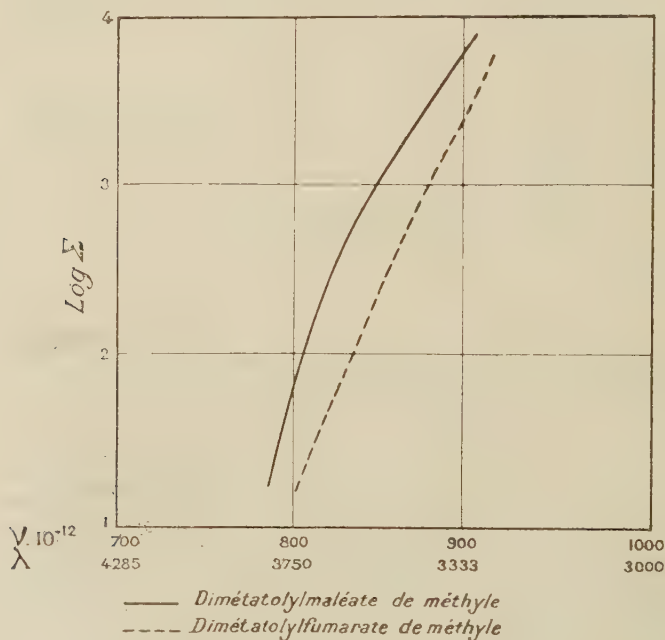


Fig. 4.

L'acide métatolyindone carbonique. Ainsi que son homologue inférieur il se présente sous forme de poudre cristalline

jaune très peu soluble dans les différents solvants. Il fond instantanément à 325° (sur le Bloc Maquenne).

Analyse :

Subst. : 3,865 mgr. : 10,950 mgr.; CO_2 : 1,650 mgr. H_2O .

Trouvé C o/o : 76,47; H o/o : 4,95; Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}_3$;
C o/o : 77,69; H o/o : 5,03.

Nous ne disposions pas assez de cette substance pour pouvoir en poursuivre l'étude.

Les courbes représentées ici figurent le coefficient d'absorption des dimétatolylmaléate et fumarate de méthyle.

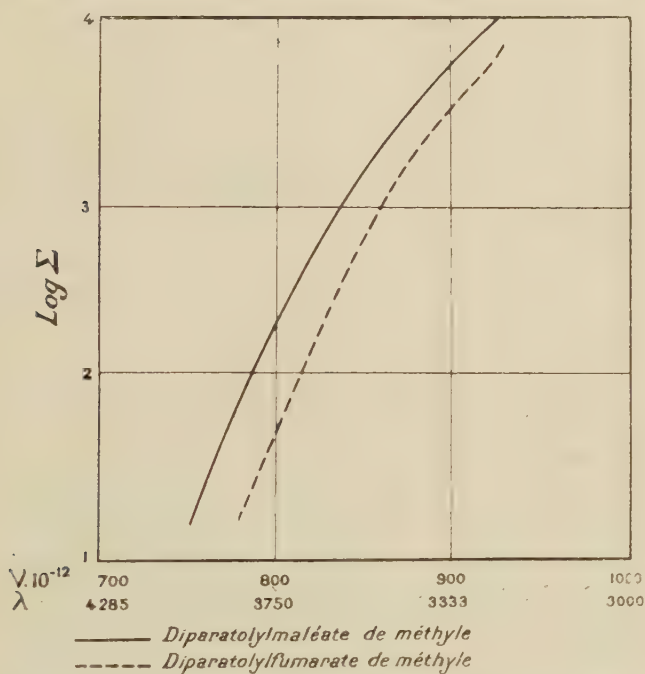


Fig. 5.

Diparatolylfumarate de méthyle. — Obtenu comme son isomère par irradiation du dérivé maléique correspondant,

il cristallise en beaux cristaux fondant à 150° . Il est peu soluble dans la plupart des solvants.

Analyse :

Subst. : 4,68 mgr.; CO_2 : 12,67 mgr. H_2O : 2,53 mgr.

Trouvé C o/o : 73,83; H o/o : 6; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^4$; C o/o : 74,08; H o/o : 6,17.

Nous donnons les courbes d'absorption des diparatolylmaléate et fumarate de méthyle (fig. 5).

CONCLUSIONS

Nous pouvons ainsi résumer le présent travail :

1^o En ce qui concerne les synthèses chimiques nous avons préparé un certain nombre de dérivés des acides diarylmaléiques : éthers, anhydrides, nitriles, pour la plupart encore inconnus. A l'aide d'une méthode nouvelle (action de NH_2Na sur l'éther phénylbromacétique), nous avons préparé avec d'excellents rendements l'éther et l'anhydride diphénylmaléique.

2^o Par photosynthèse, au moyen des radiations ultra-violettes, nous avons effectué la stéréomutation des dérivés diarylmaléiques et obtenu les éthers fumariques isomères dont aucun terme n'avait encore été signalé.

Nous avons d'autre part constaté que, contrairement à ce qui se passe avec les dérivés maléiques et fumarique de la série grasse, le phénomène n'est pas réversible et si les éthers diarylmaléiques sont transformés en éthers fumariques, nous n'avons pu isoler de dérivés maléiques par irradiation d'éther ou d'acide fumarique. Ceci tient à ce fait que, sous l'influence des rayons, les éthers et les acides diarylmaléiques subissent une réaction intramoléculaire et sont transformés respectivement en éthers et acides arylindonecarboniques, cette transformation est accompagnée de l'élimination d'une molécule

d'alcool pour les éthers et d'une molécule d'eau pour les acides.

3^o L'étude de l'absorption dans l'ultra-violet nous a montré que les dérivés maléiques ou *cis* possèdent une courbe d'absorption située plus près du visible que leurs isomères respectifs fumariques ou *trans*.

Au cours de ce travail nous avons préparé les substances suivantes qui n'avaient pas encore été signalées ou dont l'étude avait été très incomplète.

Ont été déjà préparés par des méthodes différentes les :

Diphénylmaléate d'éthyle ;
 Diphénylesuccinate d'éthyle { P. F. 141° ;
 » 84° ;
 Diphénylesuccinate de méthyle P. F. 224° ;
 Acide diphénylfumarique ;
 Anhydride diphénylmaléique ;
 Anile »
 Dinitrile »

N'ont pas encore été signalés les :

Diphénylfumarate d'éthyle ;
 Diphénylmaléate de méthyle ;
 Diphénylfumarate de méthyle ;
 Phénylbromacétate de méthyle ;
 Anhydride dimétatolylmaléique ;
 Anile »
 Dimétatolylmaléate de méthyle ;
 Dimétatolylfumarate de méthyle ;
 Dimétatolylesuccinate de méthyle { P. F. 149-150° ;
 » 119-120° ;

Anhydride diparatolylmaléique ;
Anile »
Diparatolylmaléate de méthyle ;
Diparatolylfumarate de méthyle ;
1 Carboxyle, 2 phényle Indone ;
1 Carboxyle, 2 métatolyl 4(6?) méthyle Indone.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Rétraction et dispersion.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 décembre 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

